

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-347061  
(43)Date of publication of application : 05.12.2003

---

(51)Int.Cl. **H05B 33/22**  
**C09K 11/06**  
**H05B 33/10**  
**H05B 33/14**

---

(21)Application number : 2002-234484 (71)Applicant : TDK CORP  
(22)Date of filing : 12.08.2002 (72)Inventor : KANBE EMIKO  
SHINKAI MASAHIRO

---

(30)Priority  
Priority number : 2001249456 Priority date : 20.08.2001 Priority country : JP  
2002076430 19.03.2002 JP

---

## (54) ORGANIC EL DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL device capable of realizing a characteristic easy to be handled, reducing luminance and having a long life, while having low driving voltage, by obtaining the organic EL device easy to be formed by coating of an organic layer of a laminated structure, having high luminance, a long life, high efficiency, high reliability and easy to be handled and using a stable kind of metal salt for an electron injecting layer.

SOLUTION: The organic EL device is provided with the electron injecting organic layer containing organic metal salt and/or organic metal complex compound of metal having standard electrode potential of  $<-1.8$  V at  $25^\circ$  C as a layer in contact with a cathode and formed by coating. An organic layer which is in contact with the organic layer and contains a high molecular EL material is provided or an electron injecting layer containing inorganic metal salt and/or organic metal salt of metal having standard electrode potential of  $\geq-1.8$  V and  $\leq-0.8$  V at  $25^\circ$  C is provided.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-347061

(P2003-347061A)

(43)公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | マーク(参考)     |
|--------------------------|-------|--------------|-------------|
| H 05 B 33/22             |       | H 05 B 33/22 | B 3 K 0 0 7 |
| C 09 K 11/06             | 6 8 0 | C 09 K 11/06 | 6 8 0       |
|                          | 6 9 0 |              | 6 9 0       |
| H 05 B 33/10             |       | H 05 B 33/10 |             |
| 33/14                    |       | 33/14        | B           |

審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全22頁)

|             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| (21)出願番号    | 特願2002-234484(P2002-234484) |
| (22)出願日     | 平成14年8月12日 (2002.8.12)      |
| (31)優先権主張番号 | 特願2001-249456(P2001-249456) |
| (32)優先日     | 平成13年8月20日 (2001.8.20)      |
| (33)優先権主張国  | 日本 (JP)                     |
| (31)優先権主張番号 | 特願2002-76430(P2002-76430)   |
| (32)優先日     | 平成14年3月19日 (2002.3.19)      |
| (33)優先権主張国  | 日本 (JP)                     |

|         |   |
|---------|---|
| (71)出願人 | 000003067<br>TDK株式会社<br>東京都中央区日本橋1丁目13番1号                                 |
| (72)発明者 | 神戸 江美子<br>東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ<br>一ディーケイ株式会社内                             |
| (72)発明者 | 新海 正博<br>東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ<br>一ディーケイ株式会社内                              |
| (74)代理人 | 100082865<br>弁理士 石井 陽一<br>Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 CB04 DB03<br>FA01 |

(54)【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 積層構造の有機層の塗布による形成が容易であり、高輝度で長寿命であるなど、高効率で高信頼性で、取り扱い等が簡単な有機EL素子を得、また、安定な金属種の金属塩を電子注入性の層に用いることで低駆動電圧でありながらも、取り扱いが容易で輝度半減寿命の長い特性を発現しうる素子を提供する。

【解決手段】 陰極に接する層として、25°Cにおける標準電極電位が-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および/または有機金属錯体化合物を含有し、かつ塗布形成された電子注入性の有機層を設け、この有機層に接して高分子EL材料を含有する有機層を設けるか、あるいは、25°Cにおける標準電極電位が-1.8V以上-0.8V以下の金属を有する無機金属塩および/または有機金属塩を含有する電子注入性の層を設けた有機EL素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極と陽極とを有し、これらの電極間に、発光層を含む2層以上の積層された有機層を有し、前記有機層のうちの少なくとも1層が塗布により形成された有機層である有機EL素子において、前記陰極に接する有機層が、25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有し、かつ塗布により形成された電子注入性の有機層であり、

この陰極側の電子注入性の有機層に接して高分子EL材料を含有する有機層を有する有機EL素子。

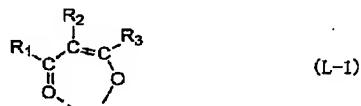
【請求項2】 前記金属の標準電極電位が-2.2V以下-3.1V以上である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記金属の仕事関数が3.8eV以下である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記金属が、アルカリ金属(I)、アルカリ土類金属(II)または希土類金属(III)である請求項1~3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 陰極に接する電子注入性の有機層の有機金属錯体化合物の有する配位子が下記式(L-1)で示される請求項1~4のいずれかの有機EL素子。

## 【化1】



【式(L-1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよく、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とは互いに連結して環を形成してもよい。】

【請求項6】 高分子EL材料を含有する有機層の高分子EL材料の分子量が、重量平均分子量で5000以上である請求項1~5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 高分子EL材料を含有する有機層の高分子EL材料が、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリビフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリビニル化合物、ポリアクリレート誘導体、ならびにポリメタクリレート誘導体から選ばれる1種以上の化合物である請求項6の有機EL素子。

【請求項8】 陰極に接する電子注入性の有機層が、さらに電子輸送性材料を含有し、この電子輸送性材料が、オキサジアゾール環、トリアゾール環、キノキサリン環、フェナントロリン環、キノリノール環、チアジアゾール環、ピリジン環またはシアノ基を有する化合物である請求項1~7のいずれかの有機EL素子。

(2) 特開2003-347061  
2

【請求項9】 陰極に接する電子注入性の有機層が、塗布後に架橋されたものである請求項1~8のいずれかの有機EL素子。

【請求項10】 基板と、基板上に設けられた第1電極と、発光層を含む2層以上の積層された有機層と、有機層上に形成された第2電極とを有し、前記有機層のうちの少なくとも1層を塗布により形成する有機EL素子の製造方法において、高分子EL材料を含有する有機層と、25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有する電子注入性の有機層とを積層して形成し、25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有する電子注入性の有機層を、第1電極または第2電極に接して、塗布により形成する有機EL素子の製造方法。

【請求項11】 第1電極が陽極であり、第2電極が陰極であり、高分子EL材料を含有する有機層を、下層側有機層として形成し、この下層側有機層に積層して、上層側有機層として、25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有する電子注入性の有機層を、塗布溶媒として、i)総炭素数3~6の鎖状化合物であって、分子内に炭素数1~3のアルコキシ基、カルボニル基、および炭素数2~3のエステル基から選ばれる1種以上を有し、かつこれらの基のα位および/またはβ位に水酸基を有する化合物、ii)総炭素数3~6の鎖状化合物であって、分子内に炭素数2~4のジアルキルアミド基を有する化合物、iii)総炭素数5~8の鎖状化合物であるエステル、ならびにiv)総炭素数4~7の鎖状化合物であるカーボネートから選択される1種以上の化合物を用いて塗布により形成し、さらに上層側の電子注入性の有機層上に陰極を形成する請求項10の有機EL素子の製造方法。

【請求項12】 下層側の有機層を、塗布により形成する請求項11の有機EL素子の製造方法。

【請求項13】 陰極と陽極とを有し、これらの電極間に、発光層を含む1層以上の有機層を有し、前記陰極と前記有機層との間に電子注入性の層を有し、前記電子注入性の層が、25°Cにおける標準電極電位-1.8V以上-0.8V以下の金属を有する無機金属塩および有機金属塩から選ばれる1種以上の塩を含有する有機EL素子。

【請求項14】 前記金属の標準電極電位が-1.7V以上-1.15V以下である請求項13の有機EL素子。

【請求項15】 前記金属の仕事関数が4.0eV以上である請求項13または14の有機EL素子。

【請求項16】 前記金属が、Al(III)、Mn(I)

I) またはZr (IV) である請求項13～15のいずれかの有機EL素子。

【請求項17】前記金属塩が、カルボン酸塩、アルコキシド、フェノキシド、ハロゲン化物またはジアルキルアミドである請求項13～16のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗布法により有機層を積層形成することを特長とする有機EL素子に関し、特に、高信頼性かつ高効率な有機EL素子に関し、更には、下層を侵すことなく安定でアモルファスな膜を形成できる塗布溶媒を用いた有機EL素子の製造方法に関する。また、本発明は、従来陰極（電子注入電極）に用いられなかった金属の金属塩を用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】コダック社による真空蒸着法を用いた積層型有機EL素子の発表以来有機ELディスプレイの開発が盛んに行われ現在実用化されつつある。

【0003】このような有機EL素子において、ほぼ絶縁物であるとみなされる有機化合物に対して金属陰極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させる必要がある。

【0004】そこで現在では、注入障壁を低くするという観点から陰極（電子注入電極）として低仕事関数の金属およびその金属塩、金属酸化物等が用いられている。

【0005】一方、このような積層型有機EL素子の形成は、低分子系色素を真空蒸着することによって行っている。しかし、真空蒸着法では均質で欠陥がない薄膜を得ることは困難であり、数層もの有機層を形成するには長時間を要するため、効率的な素子の製造法とはいえないものであった。

【0006】また、特開平4-337284号、特開平11-54270号、特開平11-40358号等には、生産効率の良いとされる塗布により、有機層を形成した有機EL素子が開示されているが、いずれも有機層は単層型であり、より効率の高まる発光が可能な有機層の積層構造は考慮に入れていない。

【0007】さらに、特開平4-2096号、特開2000-77185号においては塗布によって積層構造の有機層を形成した有機EL素子が開示されている。特開平4-2096号の実施例では、ポリマー型の正孔注入輸送材料、あるいは正孔注入輸送材料と高分子バインダーとの塗布により正孔注入輸送層を形成し、この上に発光材料と高分子バインダーとの塗布により発光層を形成したものなどが挙げられている。また、特開2000-77185号は、積層される有機層中にシロキサン骨格を有する有機高分子を含有させるものであり、多層構成の有機層とする場合、少なくとも下層側有機層中にシロ

キサン骨格を有する有機高分子を含有させる必要がある。具体的に開示されるものは、積層される有機層中にシロキサン骨格を有する有機高分子を含有させて塗膜を架橋不溶化することにより高分子同士を積層するか、シロキサン骨格を有する有機高分子とこれと相溶性の低い炭素を主成分とする骨格を有する有機高分子とを含有する塗布液を塗布し、塗布層内での二相分離を利用して高分子同士を積層するものであり、その実施例には、積層される各有機層を、各機能化合物とシリコーン樹脂とを同一塗布溶媒（テトラヒドロフラン：THF）を用いて塗布形成し、架橋させること、および炭素を主成分とする骨格を有する有機高分子を用いて二相分離させて形成することが記載されている。しかし、これらの積層構造では、特に、同一塗布溶媒を用いる場合など、積層可能な有機層の構成が非常に限定されたり、架橋構造導入に際し使用できる化合物が限定されたりということがあり、また、これらの官能基を発光層に導入しなければならないことから効率の低い発光の有機EL素子となっている。

【0008】また、現在一般に使われているポリマー型有機EL素子においては、発光性ポリマー上に、蒸着によりCa陰極を形成した構造がとられており、このような電極では高分子中に電極材料が拡散してドーパントとなったり、あるいはルミネッセンスを消光したりするため連続駆動において寿命の短い素子が多い。また、Ca陰極の酸化を防ぐために陰極蒸着後の封止条件管理を厳しくする必要がある。

【0009】このような事態は、Ca陰極のみならず、いわゆる電子注入電極と称される陰極において一般的に生じることが多く、このため、電子注入電極のほかに一般的な配線材料であるAl等の陰極（補助電極）を併用することが多い。

【0010】このような陰極の改良としては、従来から配線材として一般的に用いられてきた安定な金属を陰極材料として用いることを目的として、陰極電極に接する有機層を、電子注入におけるエネルギー障壁の小さい構成とすることが提案されている（特開平10-2701171号、特開平10-270172号、特開平11-233262号、特開2000-182774号）。

【0011】特開平10-270171号には、陰極電極との界面に、ドナー（電子供与性）ドーパントとして機能する金属でドーピングした有機化合物層を設けることが開示されている。具体的には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体を蒸着した発光層上に、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体にLiまたはMgをドープした層や、バソフェナントロリンにLiをドープした層を蒸着により設けるか、あるいはポリパラフェニレンビニレンをBurroughesらの方法で発光層として成膜した後、アントラセン/Liを含有するポリスチレン膜を窒素雰囲気中でスピンドルティングし、これを

金属ドーピング層とし、この上にAl蒸着による陰極電極を設けることが示されている。

【0012】特開平10-270172号には、陰極電極との界面に、金属酸化物または金属塩でドーピングした有機化合物層を設けることが開示されている。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体を蒸着した発光層上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体にLiFまたはLi<sub>2</sub>Oをドープした層や、パソフェナントロリンにLi<sub>2</sub>Oをドープした層を設け、これをドーピング層とし、この上にAl蒸着による陰極電極を設けることが示されている。

【0013】特開平11-233262号には、陰極電極に接する有機層として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物により構成し、かつ陰極電極を、有機金属錯体化合物中に含有される金属イオンを真空中において金属に還元しうる金属で構成することが開示されている。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体を蒸着した発光層上に、モノ(8-キノリノラト)リチウム錯体やモノ(8-キノリノラト)ナトリウム錯体、あるいはモノ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)リチウム錯体、モノ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)ナトリウム錯体、ジ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)マグネシウム錯体、ジ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)カルシウム錯体、あるいはトリ(1, 3-フェニル-1, 3-プロパンジオナト)モノ(パソフェナントロリン)ユウロピウム錯体の有機層(電子注入層)を蒸着により設け、この上にAl蒸着による陰極電極を設けることが示されている。

【0014】特開2000-182774号には、陰極電極に接する有機層として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物とからなる混合層を設け、かつ陰極電極を混合層中の有機金属錯体化合物中に含有される金属イオンを真空中で金属に還元しうる金属で構成することが開示されている。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体を蒸着した発光層上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体とモノ(8-キノリノラト)リチウム錯体との混合層を蒸着により設け、この混合層上にAl蒸着による陰極電極を設けることが示されている。これらの陰極電極の材料としては高融点金属に限られている。

【0015】しかし、これらは、事実上、蒸着により有機層を形成するタイプの素子に対応した技術であり、塗布法によって積層構造をとるための必要な技術について検討されていない。また、高分子発光材料の効率を高めるのに最適な電子注入層に関しても検討されていない。

特開平10-270171号には、高分子発光層上に金属ドーピング層を塗設することも記載されているが、高分子発光層形成にBurroughesらの手法を取り入れている。これはポリパラフェニレンビニレン(PPV)前駆体を塗布し、その後に加熱し脱酸し、PPVを得る手法である。このPPVはあらゆる溶媒に不溶なポリマーであり、簡単に上層に塗布ができ積層構造を容易にとることができる。一方、得られたPPVとしての均一性に問題があり、近年の可溶性PPVに比較して素子特性は著しく低い欠点がある。また、反応性の著しく高い金属Liを混合しているため雰囲気コントロールが大変難しく、結晶化しやすい低分子量のアントラセンを塗布するために非導電性のポリスチレンポリマーで分散させることも必要になっている。

【0016】このようなことから、塗布法によって有機層を形成する場合においても、安価で安定な陰極材料を用い、電子注入効率を十分に確保できる技術が望まれるところである。また、塗布による場合、溶媒と材料の組合せや選択などがあり、蒸着によるものをそのまま転用できないのも事実である。

【0017】また、有機層の製法によらず、一般に、仕事関数の低い金属を陰極として用いる場合は非常に不安定であるため、安定化させる試みの検討が続けられている。例えば特開平5-198380号公報に示されているような合金として使用されている。

【0018】しかしながら、依然として低仕事関数の金属およびその塩を扱う必要があり、製造上取り扱いが煩雑であると共に、依然として劣化に関する問題が残る。

#### 【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に、塗布により積層構造の有機層を形成した有機EL素子において、高輝度で長寿命であるなど、高効率で高信頼性であり、取り扱い等が簡便な有機EL素子を提供することである。さらには、塗布により積層構造の有機層の形成が可能であり、このため、簡便にかつ短時間で有機EL素子を製造でき、なおかつ効率が高く、信頼性の高い有機EL素子の製造方法を提供することである。また、本発明の目的は、第二に、一般的に、安定な金属種の金属塩を電子注入性の層に用いることで低駆動電圧でありながらも、取り扱いが容易で輝度半減寿命の長い特性を発現しうる素子を提供することである。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 陰極と陽極とを有し、これらの電極間に、発光層を含む2層以上の積層された有機層を有し、前記有機層のうちの少なくとも1層が塗布により形成された有機層である有機EL素子において、前記陰極に接する有機層が、25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選

ばれる1種以上の化合物を含有し、かつ塗布により形成された電子注入性の有機層であり、この陰極側の電子注入性の有機層に接して高分子EL材料を含有する有機層を有する有機EL素子。

(2) 前記金属の標準電極電位が-1.2V以下-3.1V以上である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記金属の仕事関数が3.8eV以上である上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記金属が、アルカリ金属(I)、アルカリ土類金属(II)または希土類金属(III)である上記

(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) 陰極に接する電子注入性の有機層の有機金属錯体化合物の有する配位子が下記式(L-1)で示される上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

【0021】

【化2】



【0022】 [式(L-1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよく、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とは互いに連結して環を形成してもよい。]

(6) 高分子EL材料を含有する有機層の高分子EL材料の分子量が、重量平均分子量で5000以上である上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 高分子EL材料を含有する有機層の高分子EL材料が、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリビフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリビニル化合物、ポリアクリレート誘導体、ならびにポリメタクリレート誘導体から選ばれる1種以上の化合物である上記(6)の有機EL素子。

(8) 陰極に接する電子注入性の有機層が、さらに電子輸送性材料を含有し、この電子輸送性材料が、オキサジアゾール環、トリアゾール環、キノキサリン環、フェナントロリン環、キノリノール環、チアジアゾール環、ピリジン環またはシアノ基を有する化合物である上記(1)～(7)のいずれかの有機EL素子。

(9) 陰極に接する電子注入性の有機層が、塗布後に架橋されたものである上記(1)～(8)のいずれかの有機EL素子。

(10) 基板と、基板上に設けられた第1電極と、発光層を含む2層以上の積層された有機層と、有機層上に形成された第2電極とを有し、前記有機層のうちの少なくとも1層を塗布により形成する有機EL素子の製造方法

において、高分子EL材料を含有する有機層と、25℃における標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有する電子注入性の有機層とを積層して形成し、25℃における標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有する電子注入性の有機層を、第1電極または第2電極に接して、塗布により形成する有機EL素子の製造方法。

(11) 第1電極が陽極であり、第2電極が陰極であり、高分子EL材料を含有する有機層を、下層側有機層として形成し、この下層側有機層に積層して、上層側有機層として、25℃における標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および有機金属錯体化合物から選ばれる1種以上の化合物を含有する電子注入性の有機層を、塗布溶媒として、i)総炭素数3～6の鎖状化合物であって、分子内に炭素数1～3のアルコキシ基、カルボニル基、および炭素数2～3のエステル基から選ばれる1種以上を有し、かつこれらの基のα位および/またはβ位に水酸基を有する化合物、ii)総炭素数3～6の鎖状化合物であって、分子内に炭素数2～4のジアルキルアミド基を有する化合物、iii)総炭素数5～8の鎖状化合物であるエステル、ならびにiv)総炭素数4～7の鎖状化合物であるカーボネートから選択される1種以上の化合物を用いて塗布により形成し、さらに上層側の電子注入性の有機層上に陰極を形成する上記(10)の有機EL素子の製造方法。

(12) 下層側の有機層を、塗布により形成する上記(11)の有機EL素子の製造方法。

(13) 陰極と陽極とを有し、これらの電極間に、発光層を含む1層以上の有機層を有し、前記陰極と前記有機層との間に電子注入性の層を有し、前記電子注入性の層が、25℃における標準電極電位-1.8V以上-0.8V以下の金属を有する無機金属塩および有機金属塩から選ばれる1種以上の塩を含有する有機EL素子。

(14) 前記金属の標準電極電位が-1.7V以上-1.15V以下である上記(13)の有機EL素子。

(15) 前記金属の仕事関数が4.0eV以上である上記(13)または(14)の有機EL素子。

(16) 前記金属が、Al(III)、Mn(II)またはZr(IV)である上記(13)～(15)のいずれかの有機EL素子。

(17) 前記金属塩が、カルボン酸塩、アルコキシド、フェノキシド、ハロゲン化物またはジアルキルアミドである上記(13)～(16)のいずれかの有機EL素子。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、例えば図1に示されるように、基板1上に陽極2を有し、さらにこの上に、発

光層等の有機層3、電子注入性の層4および陰極5が積層されたものである。なお、有機層3は、複数種類設けてよい。また、この逆の積層構成としてもよい。積層構成は、例えば、ディスプレーの仕様や作製プロセス等により、適宜最適なものにすればよい。

【0024】このような電子注入性の層としては、25°Cにおける標準電極電位が-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および/または有機金属錯体化合物を含有し、かつ塗布により形成された電子注入性の有機層があり、このような場合、このような電子注入性の有機層に接して高分子EL材料を含有する高分子有機層を設ける。

【0025】このような電子注入性の有機層を設けることにより、陰極に安価で安定な金属材料を用いても、電子注入効率が高いため、いわゆるCa等の電子注入電極(陰極)を、別途設けなくてもよくなり、一般に不安定材料から形成される電子注入電極による弊害を防止することができる。すなわち、Ca等の電子注入電極材料が高分子中に拡散して素子寿命が短くなったり、電子注入電極材料の酸化により素子性能が低下したりするのを防止することができる。また、電子注入性の有機層は、塗布により形成しているため、熱還元性補助電極以外の幅広い金属に対して有効になり、生産性が向上し、かつ十分な膜厚が確保できるので、十分な電子注入効率が得られる。

【0026】この場合の有機EL素子は、基板上に設けられた第1電極と、これと対をなす第2電極との間に有機層を有するものであり、この有機層は発光層を含む2層以上からなる。このような2層以上の有機層は、少なくとも1層が塗布により形成される。そして、この場合、陰極となる第1電極または第2電極に接する有機層として、上記の電子注入性の層を設ける。

【0027】特に、基板上に、第1電極として陽極を形成し、この上に、高分子有機層と電子注入性の有機層との積層構造の有機層をこの順に設け、電子注入性の有機層上に第2電極として陰極を形成するような構成とすることが好ましく、この場合には、下層側有機層として高分子有機層を設け、上層側有機層として電子注入性の有機層を設ければ、所定の溶媒を用いて上層側有機層を容易に塗布形成することが可能になる。これにより、高分子有機層を下層側有機層とする積層構造を容易に得ることができる。

【0028】なお、特開2000-182774号には、陰極電極に接する有機層として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物と電子輸送性有機物とからなる混合層を設け、かつ陰極電極を、混合層中の有機金属錯体化合物中の金属を真空中で還元しする金属で構成することが開示されているが、具体的に開示されるのは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウ

ム錯体とモノ(8-キノリノラト)リチウム錯体との混合層を蒸着により形成した例であり、塗布により形成する具体例については全く示されておらず、陰極電極の材料も高融点金属に限られている。また、混合層に接して設けられる層もトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体の層であり、高分子EL材料を含有する層との積層構造あるいは高分子発光材料に適した電子注入材料についての具体例は全く示されていない。また、標準電極電位と関係づけた材料の選択についても全く示されていない。

【0029】また、本発明の有機EL素子において、電子注入性の層として、25°Cにおける標準電極電位が-1.8V以上-0.8V以下の金属を有する無機金属塩および有機金属塩から選ばれる1種以上の塩を含有する層を設けてよい。

【0030】このような一般的に安定な金属種の金属塩を含有する電子注入性の層は、電子注入性、および電子輸送性を有し、陰極から有機層へ効率よく電子を注入する機能を有し、また陰極と有機層との界面を改質して、安定した電子の注入、および発光を行わせることができるものと考えられ、発光効率が向上し、長寿命化が図られる。このため、いわゆるCa等の電子注入電極(陰極)を、別途設けなくてよくなり、一般に不安定材料から形成される電子注入電極による弊害を防止することができる。すなわち、Ca等の電子注入電極材料が高分子中に拡散して素子寿命が短くなったり、電子注入電極材料の酸化により素子性能が添加したりするのを防止することができる。

【0031】なお、本発明において、25°Cにおける標準電極電位は水溶液中の電極反応で、金属(0価)となる場合の値である。

【0032】次に、i) 25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および/または有機金属錯体化合物を含有し、かつ塗布により形成された電子注入性の有機層を有する場合と、ii) 25°Cにおける標準電極電位-1.8V以上-0.8V以下の金属を有する無機金属塩および/または有機金属塩を含有する電子注入性の層を有する場合とに分けて、主に、有機層構成について説明する。

【0033】なお、本発明では、上記i)とii)の化合物を併用した電子注入性の有機層の塗布による形成を除外するものではないが、通常は、上記i)またはii)の電子注入性の層を選択して形成する。

【0034】i) 25°Cにおける標準電極電位-1.8V未満の金属を有する有機金属塩および/または有機金属錯体化合物を含有し、かつ塗布により形成した電子注入性の有機層を有する場合このような有機金属塩および有機金属錯体化合物の金属は、25°Cにおける標準電極電位が-1.8V未満のものであり、さらに好ましくは、-2.2V以下-3.1V以上である。このような金属種

は、仕事閾数が3.8eV以下(通常1.95eV以上)であることが好ましい。このような金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属(I)、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属(II)、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Er、Yb等の希土類金属(III)などであり、アルカリ金属(I)、アルカリ土類金属(II)、Eu(III)、Sm(III)、La(III)などが好ましく、さらにはNa(I)、K(I)、Cs(I)、Li(I)、Ca(II)、Ba(I)、Eu(III)、Sm(III)、La(III)が好ましく、特にNa(I)、K(I)、Li(I)、Ca(I)、Ba(II)、Eu(III)、Sm(III)が好ましい。

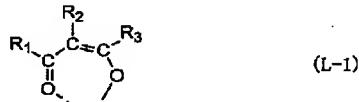
【0035】有機金属錯体化合物は、有機配位子を有し、金属との結合が配位結合のみであるものをいうが、有機金属錯体化合物において、これらの金属に配位する配位子としては、 $\beta$ -ジケトン類(例えばアセチルアセトン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン等)、サリチルアルデヒド類(例えばサリチルアルデヒド、ジエチルアミノサリチルアルデヒド等)、キノリノール類(例えば8-キノリノール等)、フェナントロリン類(例えばフェナントロリン、バソフェナントロリン等)、などが挙げられる。

【0036】このようななかでも、中心金属に、酸素で配位する $\beta$ -ジケトン類やサリチルアルデヒド類のような配位子が配位した錯体が好ましく、特に下記式(L-1)で示される配位子が好ましい。なお、複数の配位子が存在するときは、少なくとも1個の配位子がこのような配位子であればよいが、すべてがこのような配位子であることが好ましく、特に、すべてが下記式(L-1)で示される配位子であることが好ましい。

【0037】ここでは、配位子を配位状態で示している。

【0038】

【化3】



【0039】式(L-1)中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、各々水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよく、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とは互いに連結して環を形成してもよい。

【0040】R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～10が好ましく、直鎖状であっても分岐状であってもよい。なかでも、無置換アルキル基、パーカルオロアルキル基が好

ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、パーカルオロプロピル基などが挙げられる。

【0041】R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6～12が好ましく、単環であっても多環であってもよい。なかでも、単環の無置換アリール基が好ましく、具体的には、フェニル基などが挙げられる。

【0042】R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とが互いに連結して形成される環としては、芳香環、複素環が挙げられ、なかでも芳香族炭素環が好ましく、ベンゼン環が好ましい。ベンゼン環は、無置換であっても、アミノ基(例えばジエチルアミノ基)、エトロ基、シアノ基等が置換されていてよい。

【0043】このようななかでも、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>とがアルキル基またはアリール基で、かつR<sub>2</sub>が水素原子である組合せ、R<sub>1</sub>が水素原子で、かつR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とでベンゼン環を形成するものが好ましい。すなわち、 $\beta$ -ジケトン類、サリチルアルデヒド類が配位子となる場合が好ましい。

【0044】一方、有機金属塩は、有機酸、アルコール、ジアルキルアミドの水素を金属で置換したものをいい、金属と配位子との配位結合が一部存在していてもよいが、配位結合がすべてであるものは除外される。具体的には、カルボン酸、フェノール等の有機酸の塩、アルコキシド、ジアルキルアミドの塩などが挙げられる。

【0045】カルボン酸としては、脂肪族であっても芳香族であってもよい。脂肪族カルボン酸としては、総炭素数1～24のものが好ましく、飽和脂肪族カルボン酸であっても不飽和脂肪酸カルボン酸であってもよく、カルボキシル基を2個以上有するものであってもよい。また、アリール基等の置換基を有していてもよい。具体的には、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、イソオクチル酸、デカン酸、ラウリル酸などの脂肪族カルボン酸、オレイン酸、リシノール酸(リシノレン酸)などの不飽和脂肪族カルボン酸、クエン酸、リンゴ酸、シウ酸等のジないしトリ等の多価のカルボン酸などが挙げられる。

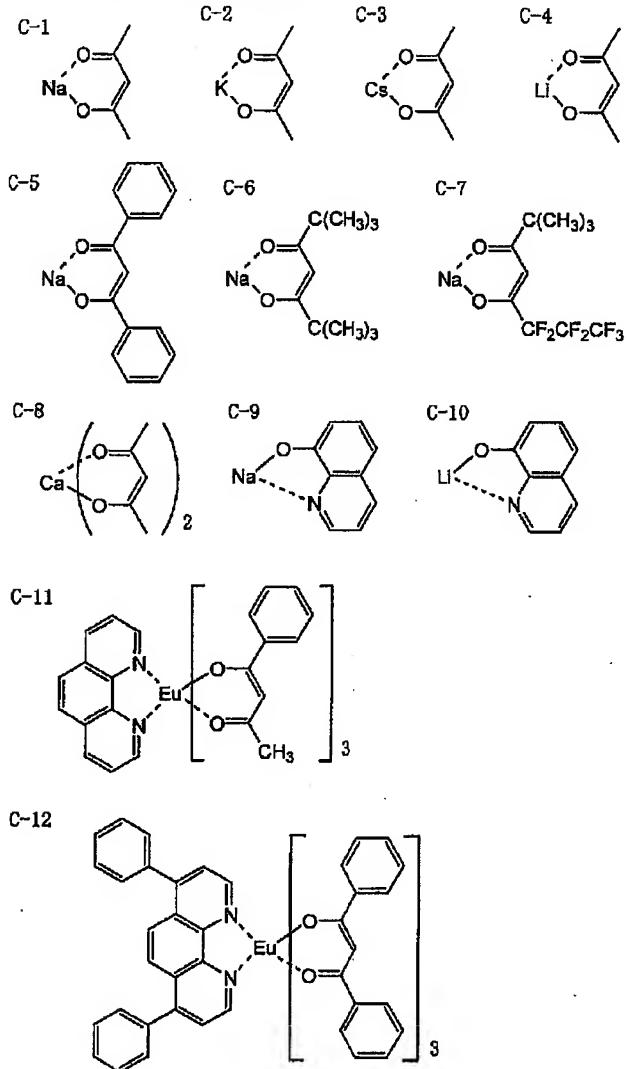
芳香族カルボン酸としては、総炭素数7～24のものが好ましく、置換基(炭素数1～8のアルキル基、ヒドロキシ基等)を有していてもよく、具体的には、安息香酸、o-(t-ブチル)安息香酸、m-(t-ブチル)安息香酸、サリチル酸、m-(ヒドロキシ)安息香酸、p-(ヒドロキシ)安息香酸などが挙げられる。

【0046】フェノールとしては、総炭素数6～46のものが好ましく、置換基(炭素数1～8の直鎖状または分岐状のアルキル基や、フェニル基等のアリール基等)や縮合環(置換基を有していてもよいベンゼン環等の芳香環等)を有していてもよく、1価のフェノールであっても、二価以上の多価のフェノールであってもよい。具

体的には、フェノール、ナフトール、4-フェニルフェノール、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)などが挙げられる。

【0047】アルコキシドを形成するアルコールとしては、総炭素数1~10のものが好ましく、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール等の第一級アルコール、イソブロピルアルコール、s-ブチルアルコール等の第二級アルコール、t-ブチルアルコール等の第三級アルコールなどが挙げられる。また、二価以上の多価アルコールであってもよく、例えばエチレングリコールなどが挙げられる。

【0048】ジアルキルアミドとしては、さらに置換基\*



【0053】

\*を有していてもよく、総炭素数は2~24であることが好ましい。具体的には、ジメチルアミド、ジエチルアミド、N-メチル-N-エチルアミド等が挙げられる。

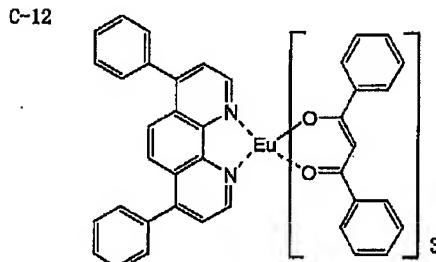
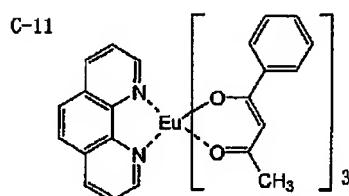
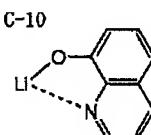
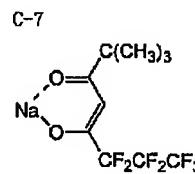
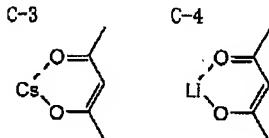
【0049】有機金属塩の中でも、アルコキシド、フェノキシド、酢酸塩などが好ましい。

【0050】このような塩や錯体を用いるのは、安定性に優れており、塗布溶媒への溶解性が高いからである。

【0051】このような有機金属塩および有機金属錯体化合物の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

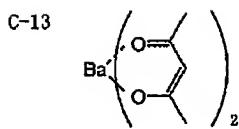
【0052】

【化4】

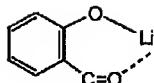


【化5】

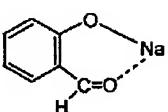
15



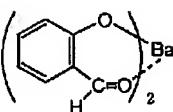
C-14



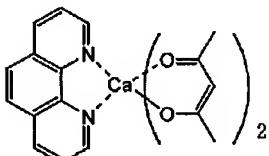
C-15



C-16



C-17



16

【0054】

C-18

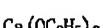


【化6】

 $M_w=2,000$ 

(nは重合度)

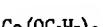
C-19



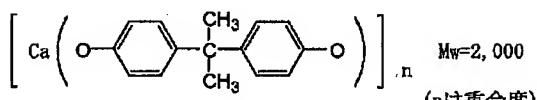
C-20



C-21

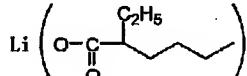


C-22

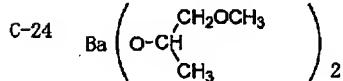
 $M_w=2,000$ 

(nは重合度)

C-23



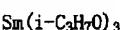
C-24



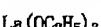
C-25



C-26



C-27



【0055】これらは、1種のみ使用しても2種以上を併用してもよい。

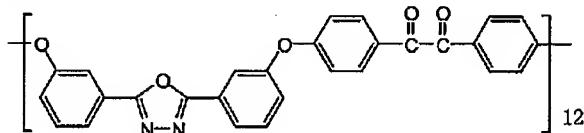
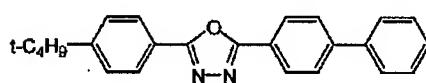
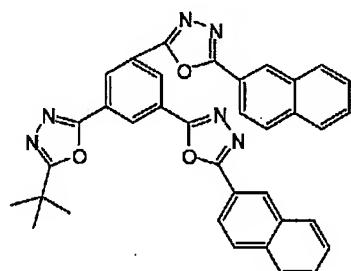
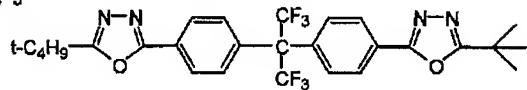
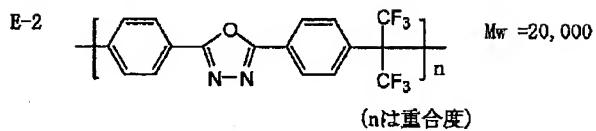
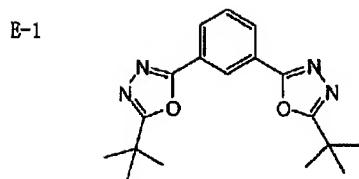
【0056】また、陰極に接して設けられる電子注入性の有機層は、さらに、電子輸送性材料を含有することが好ましく、電子輸送性材料としては、オキサジアゾール環、トリアゾール環、キノキサリン環、フェナントリリン環、キノリノール環、チアジアゾール環またはピリジン環を有する化合物が好ましく、またシアノ基を有する化合物も好ましい。電子輸送性材料、特にオキサジアゾール環、トリアゾール環、キノキサリン環、フェナントリリン環、キノリノール環、チアジアゾール環、ピリジン環を有する化合物、あるいはシアノ基を有する化合物

を用いるのは、電子移動度が高く、正孔阻止性が高いため、高分子EL発光材料の発光効率を高めることができるからである。また、塗膜のアモルファス性が高くなり、素子の長寿命化を図ることができる。特に、オキサジアゾール環、キノリノール環を有する化合物が好ましい。

【0057】このような化合物は、単量体であっても多量体（例えはポリマー）であってもよく、次のようなものを用いることができる。なお、 $M_w$ は重量平均分子量である。

【0058】

【化7】

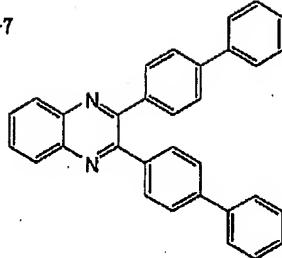


【0059】

30 【化8】

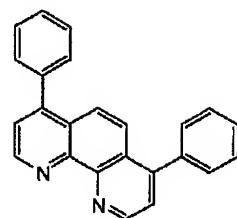
19

E-7



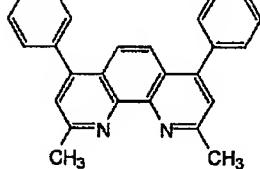
20

E-8

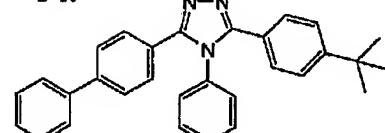


E-9

E-10



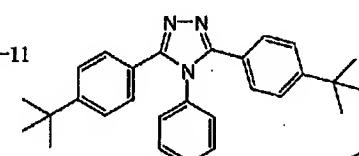
E-10



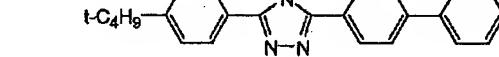
E-11

E-12

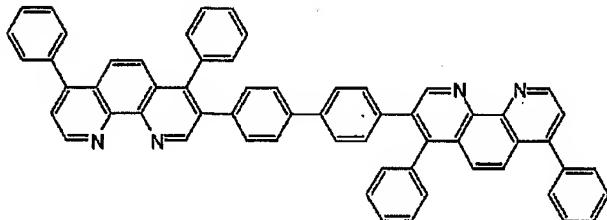
E-13



E-12

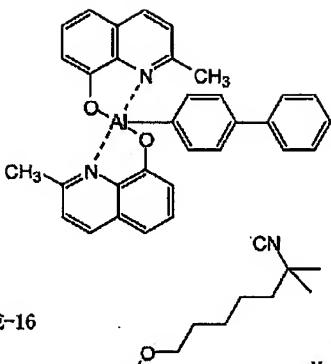


E-13

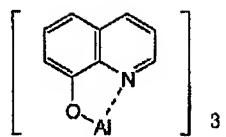


【0060】

【化9】

21  
E-14

E-15



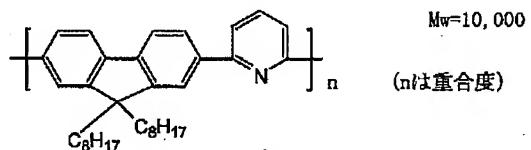
22

E-16



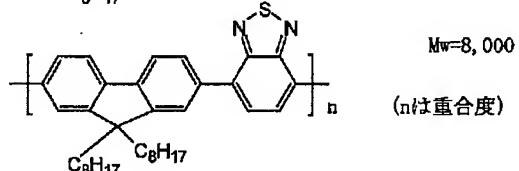
(nは重合度)

E-17



(nは重合度)

E-18



(nは重合度)

【0061】これらの化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0062】電子注入性の有機層において、電子輸送性材料と有機金属塩および／または有機金属錯体化合物との混合比は、電子輸送性材料／(有機金属塩および／または有機金属錯体化合物)のモル比で、9.9／1以下であることが好ましい。有機金属塩および／または有機金属錯体化合物が少なくなると、電子注入性が低くなる。上記混合比の下限は0であるが、電子輸送性材料を用いるとき、導電性との均衡などを考慮して、通常、9.0／1.0～1.0／9.0の混合比とされる。また、必要に応じ、バインダー樹脂等を混合してもよい。

【0063】本発明において、電子注入性の有機層は架橋されたものであることも好ましく、この場合の電子注入性の有機層は、架橋可能な化合物を含有する塗膜を形成し、架橋させることが好ましい。

【0064】架橋可能な化合物としては、上記の有機金属塩および／または有機金属錯体化合物や電子輸送性材料を架橋可能な構造として用いることができるが、一般的には、さらに、架橋可能な樹脂などを用いることが好ましい。このような樹脂を用いれば、容易に、塗膜を架橋可能なものにすることができる。

【0065】また、電子注入性の有機層を架橋構造とすることによって、素子の長寿命化を図ることができる。

【0066】このような樹脂としては、変性シリコーン樹脂(例えば、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

SR2101など)等がある。

【0067】電子注入性の有機層において、架橋可能な樹脂と有機金属塩および／または有機金属錯体化合物との混合比は、架橋可能な樹脂／(有機金属塩および／または有機金属錯体化合物)の質量による比で、7.0／3.0以下であることが好ましい。架橋可能な樹脂が多くなると、電子注入性が低くなる。上記混合比の下限は0であるが、架橋可能な樹脂を用いるとき、塗膜強度との均衡なども考慮して、通常、5.0／5.0～1／9.9の混合比とされる。

【0068】架橋は、用いる樹脂にもよるが、通常、乾燥や加熱による硬化処理を行うことが多い。乾燥は室温(15℃～35℃程度の温度)で1～100時間程度行う。

【0069】電子注入性の有機層は、塗布により形成されるが、その厚さは5～100nmの範囲であることが好ましい。厚すぎると、発光効率の低下をもたらし、薄すぎると、電子注入性が得られなくなる。

【0070】電子注入性の有機層は、通常、1層設けられるが、場合によっては2層以上としてもよく、そのときは合計厚を上記範囲とすればよい。

【0071】この電子注入性の有機層に接して設けられ、これとともに積層構造を形成する高分子有機層は、高分子EL材料を含有する層である。

【0072】高分子EL材料の分子量は、重量平均分子量Mwで5000以上が好ましく、さらには5000～

300万であることが好ましい。このような分子量のものを用いることにより、物理的強度が十分に得られ、素子のリーケなどが生ぜず、素子としての特性が向上する。

【0073】高分子EL材料は、有機EL素子を構成する有機層の機能を発現する材料となるものである。この高分子EL材料は、目的とする層に応じて、適宜選択され、低分子化合物の機能材料を高分子化が可能な誘導体とし、この誘導体から高分子を得るようにしてよい。

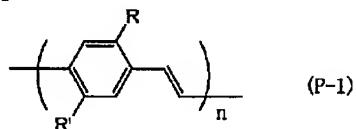
【0074】高分子EL材料としては、具体的にはポリフルオレンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリビフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリビニル化合物、ポリアクリレート誘導体、ポリメタクリレート誘導体が挙げられる。

【0075】これらの高分子EL材料は、接する層が電子注入性有機層であるため、一般的には、発光材料（正孔注入輸送性の高分子成分を含む。）であることが好ましい。このようなことから、ポリビニル化合物、ポリアクリレート誘導体、ポリメタクリレート誘導体は、好ましくは、発光材料を導入して高分子化したものである。このなかで、ポリビニル化合物としては、カルバゾール、アントラセン、ナフタセン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン等の縮合多環化合物（さらに、置換基等を導入したこれらの誘導体であってもよい。）に直接あるいは連結基を介してビニル基を導入したモノマーを高分子化したポリマーなどが挙げられる。

【0076】このような高分子発光材料として、好ましくは、ポリビニルカルバゾール（PVK）、下記式（P-1）のポリパラフェニレンビニレン誘導体（PPV誘導体）、および下記式（P-2）のポリアリールフルオレン誘導体のいずれか、または混合物を挙げができる。

【0077】

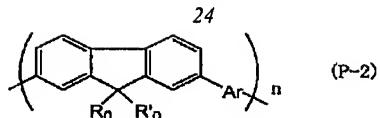
【化10】



【0078】（Rは2-エチルヘキシルオキシ基であり、R'はメトキシ基であり、nは重合度を表し、Mwは50000である。）

【0079】

【化11】



【0080】（R<sub>0</sub>およびR<sub>0'</sub>は各々アルキル基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香環基または複素環基であり、nは重合度を表し、Mwは5000～300万である。）

【0081】なかでも、π電子共役系の高分子発光材料（例えば前述のポリアリールフルオレン誘導体等）が好ましい。

【0082】これらの高分子EL材料は1種のみ用いても、2種以上併用してもよく、低分子化合物と併用してもよい。ただし、物理的強度を十分なものとし、リーケを防止する上では、高分子EL材料の層全体に占める割合は20～100%（質量百分率）が好ましく、さらに好ましくは50～100%（質量百分率）である。

【0083】本発明の高分子有機層が発光層であるとき、高分子発光材料とともに使用できる既知の高分子以外の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチレン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびその誘導体、イリジウム錯体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0084】このような高分子有機層の厚さは、形成法にもよるが、一般的には10～200nmであることが好ましい。厚すぎると、発光効率が低下し、薄すぎると、リーケしやすくなる。

【0085】高分子有機層は、通常、1層設けられるが、場合によっては2層以上としてもよく、そのときは合計厚を上記範囲とすればよい。

【0086】本発明の有機EL素子は、陰極に接して、塗布により形成した電子注入性の有機層を設け、この電子注入性の有機層に接して高分子有機層を設けたものであるが、好ましくは、基板上に第1電極として陽極を形成し、この上に、高分子有機層を下層側有機層とし、電子注入性の有機層を上層側有機層とする積層構造の有機層を形成し、この上に、第2電極として陰極を形成したものであることが好ましい。

【0087】この場合、下層側有機層と陽極との間に、必要に応じ、有機層を介在させてもよい。このような有機層には、高分子材料を含有させることが好ましい。例えば、陽極に隣接したバッファ層として正孔注入層を設けることなどがある。このような正孔注入層は、ポリエ

チレンジオキシチオフェン／ポリスチレンサルフォネート (PEDOT/PSS) 、ポリアニリン／ポリスチレンサルフォネート (Pan i / PSS) 、金属フタロシアニンなどにより形成され、溶液塗布法で形成してもよいし、蒸着可能なものは蒸着してもよい。

【0088】本発明の有機EL素子の製造方法について、上記のような好ましい態様を中心にして述べる。

【0089】このような態様において、高分子EL材料（特に、高分子発光材料）は、前述のとおり、低分子化合物と併用してもよいが、高分子EL材料の層全体に占める割合は20～100%（質量百分率）が好ましく、さらに好ましくは50～100%（質量百分率）である。高分子成分の割合が低いと上層に塗布により積層構造をとる工程において、この下層部分が物理的に弱いため侵され、リークなどが発生しやすくなる。なお、本発明の低分子化合物は、分子量が5000未満（通常2000以下）のものであり、一般的にはモノマー（单量体）であるが、このほかオリゴマー（重合度2～20程度）であってもよい。

【0090】高分子EL材料を含有する下層の形成方法は、特に限定するものではなく、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法（例えばスピンドル法、キャスト法、ディップコート法、スプレーコート法など）が用いられる。中でも、生産性向上の上では溶液塗布法が望ましい。

【0091】この高分子EL材料を含有する下層を塗布により形成する場合の塗布溶媒は、高分子EL材料を溶解するものであれば特に制限されるものではなく、トルエン、キシレンなどの芳香族系、1,2-ジクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパンなどのハロゲン系、テトラヒドロフラン(THF)などのヘテロ環系、等の有機溶媒の使用が一般的である。塗布に際しては0.1～5%（質量百分率）の溶液とすればよい。

【0092】なお、上層の塗布は、下層をアニールした後行ってもよいが、アニールせずそのまま行ってもよい。

【0093】一方、このような下層と組み合わせて用いられる上層は塗設されるが、この場合の塗布溶媒には、好ましくは、

i) 総炭素数3～6の鎖状化合物であって、分子内に炭素数1～3のアルコキシ基、カルボニル基、および炭素数2～3のエステル基から選ばれる1種以上を有し、かつこれらの基の $\alpha$ 位および/または $\beta$ 位（好ましくは $\alpha$ 位または $\beta$ 位）に水酸基を有する化合物、ii) 総炭素数3～6の鎖状化合物であって、分子内に炭素数2～4のジアルキルアミド基を有する化合物、iii) 総炭素数5～8の鎖状化合物であるエスチル、ならびにiv) 総炭素数4～7の鎖状化合物であるカーボネートから選択される1種以上の化合物が用いられる。

【0094】ここで述べる極性溶媒は、有機EL材料を

侵しにくいので積層用の塗布溶媒に適している。また、顕微鏡観察によれば結晶粒が見られないことが確認され、また、X線回折分析によってもアモルファス膜が得られていることがわかる。このアモルファス膜は、素子を構成したとき、リークや機能低下が生じにくく、長寿命となる利点がある。i)、ii)の化合物において、総炭素数が3未満であるときは、塗料の乾燥速度が速すぎて有機層の層厚を均一に制御することが困難となる。一方、i)、ii)の化合物において、総炭素数が7以上である場合には、塗料の乾燥速度が著しく遅くなり粘度の増大等でやはり層厚の均一な制御が難しくなる。iii)、iv)の化合物における総炭素数の範囲の規定も同様の理由による。また、飽和アルコールは、炭素数が少ない場合乾燥速度が速すぎ、有機EL材料の析出を招き、塗膜形成ができないという難点が生じやすく、また、総炭素数が多い場合は乾燥速度が遅くなるが、同時に溶解性も低くなり有機EL材料を溶解することができないという難点が生じやすい。また、芳香族系、ハロゲン系では、ほとんどの有機EL材料を溶解するため、下層が侵され、リークするという問題が生じやすくなる。さらに、酢酸エチル等の高速揮発エスチル系では、上述のように、乾燥速度が速すぎて、アモルファス塗膜の形成が困難となりやすい。また、テトラヒドロフラン(THF)等のヘテロ環系では下層が侵されやすくなり、リークが生じやすくなってしまう。

【0095】このような有機溶媒の具体例としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、イソプロピルセロソルブ、乳酸メチル、乳酸エチル、アセトイン、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシブタノン、プロピオイン、2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸tert-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸2-メチルブチル、酢酸3-メチルブチル、酢酸ヘキシル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸ペンチル、蟻酸イソペンチル、蟻酸ヘキシル、蟻酸ヘプチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、プロピルプロピオン酸、ブチルプロピオン酸、tert-ブチルプロピオン酸、sec-ブチルプロピオン酸、吉草酸メチル、イソ吉草酸メチル、吉草酸エチル、イソ吉草酸エチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、等が挙げられる。

【0096】上層側有機層の形成に際しては、上述の塗布溶媒に電子輸送性材料、有機金属錯体化合物等の合計濃度が0.1～5%（質量百分率）になるよう溶解されることが好ましい。塗布に関しては、スピンドル法、スプレーコート法、ディップコート法などあらゆる溶液を用いる塗布法を用いることができる。塗布後、上記溶媒の乾燥のため、素子をホットプレート等で加熱してもよい。加熱は、通常50～280℃程度の温度であり、

減圧下あるいは不活性雰囲気下の乾燥が好ましい。

【0097】このような上下層の積層構造の有機層とされる組み合わせは、前述のとおり、通常、下層がポリマー型の正孔（ホール）注入および／または輸送性成分を含んだ発光層で、上層が、好ましくは、所定の塗布溶媒を用いた電子注入性の有機層であることが好ましい。したがって、本発明の有機EL素子は、前述のとおり、基板上に第1電極として陽極を有し、有機層上に第2電極として陰極を有するものであることが好ましい。このような構成では、前述のとおり、陽極とポリマー型の下層（特に発光層）との間には、さらに、正孔注入および／または輸送層を設けることもでき、このような層も、上層を塗布で形成するならば、高分子材料を含有するポリマー型であることが好ましい。

【0098】ただし、本発明の有機EL素子は、陰極に接して電子注入性の有機層を有し、この層に接して高分子有機層を有する構成であれば、第1電極を陰極とし、第2電極を陽極とすることもでき、有機層の構成もこの範囲で種々のものとすることができ、特に限定されるものではない。

【0099】有機層の厚さは、一部前記したが、一般的には、1層当たり、塗布法によるとときは、0.5～100nmが好ましく、より好ましくは10～500nmである。また、真空蒸着法等の蒸着法によるとときは、1～500nm程度である。

【0100】ii) 25°Cにおける標準電極電位-1.8V以上-0.8V以下の金属を有する無機金属塩および／または有機金属塩を含有する電子注入性の層を有する場合このような金属塩の金属は、25°Cにおける標準電極電位が-1.8V以上-0.8V以下のものであり、さらに好ましくは、-1.7V以上-1.15V以下のものである。このような金属種は、仕事関数が4.0eV以上（上限は通常6eV程度）であることが好ましい。

【0101】このような金属としては、Al (III)、Mn (II)、Zr (IV)、Ti (II)、Hf (IV)、Ta (V)、Nb (III)、V (II)などがあり、Al (II)、Mn (II)、Zr (IV)などが好ましく、さらに好ましくはAl (III)、Mn (II)であり、特に好ましくはAl (III)である。

【0102】無機金属塩としては、無機酸の水素を金属で置換したものであり、例えば、ハロゲン化物（具体的には、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物等）が挙げられる。

【0103】有機金属塩としては、有機酸、アルコール、ジアルキルアミドの水素を金属で置換したものであり、具体的には、カルボン酸、フェノール等の有機酸の塩、アルコキシド、ジアルキルアミドの塩などが挙げら

れる。

【0104】カルボン酸としては、脂肪族であっても芳香族であってもよい。脂肪族カルボン酸としては、総炭素数1～24のものが好ましく、飽和脂肪族カルボン酸であっても不飽和脂肪酸カルボン酸であってもよく、カルボキシル基を2個以上有するものであってもよい。また、アリール基等の置換基を有していてもよい。具体的には、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、イソオクチル酸、デカン酸、ラウリル酸などの脂肪族カルボン酸、オレイン酸、リシノール酸（リシノレン酸）などの不飽和脂肪族カルボン酸、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸等のジないしトリ等の多価のカルボン酸などが挙げられる。芳香族カルボン酸としては、総炭素数7～24のものが好ましく、置換基（炭素数1～8のアルキル基、ヒドロキシ基等）を有していてもよく、具体的には、安息香酸、o-（t-ブチル）安息香酸、m-（t-ブチル）安息香酸、サリチル酸、m-（ヒドロキシ）安息香酸、p-（ヒドロキシ）安息香酸）などが挙げられる。

【0105】フェノールとしては、総炭素数6～46のものが好ましく、置換基（炭素数1～8の直鎖状または分岐状のアルキル基や、フェニル基等のアリール基等）や縮合環（置換基を有していてもよいベンゼン環等の芳香環等）を有していてもよく、1価のフェノールであっても、二価以上の多価のフェノールであってもよい。具体的には、フェノール、ナフトール、4-フェニルフェノール、2,2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）などが挙げられる。

【0106】アルコキシドを形成するアルコールとしては、総炭素数1～10のものが好ましく、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール等の第一級アルコール、イソプロピルアルコール、s-ブチルアルコール等の第二級アルコール、t-ブチルアルコール等の第三級アルコールなどが挙げられる。また、二価以上の多価アルコールであってもよく、例えばエチレングリコールなどが挙げられる。

【0107】ジアルキルアミドとしては、さらに置換基を有していてもよく、総炭素数は2～24であることが好ましい。具体的には、ジメチルアミド、ジエチルアミド、N-メチル-N-エチルアミド等が挙げられる。

【0108】有機金属塩のなかでも、アルコキシド、フェノキシド、酢酸塩などが好ましい。特に好ましくはアルコキシドである。

【0109】このような金属塩を用いるのは安定性に優れており、電子注入効率が良いからである。

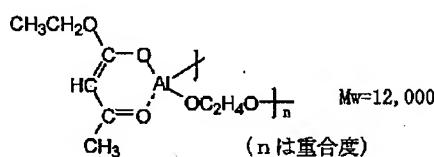
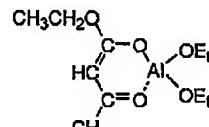
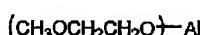
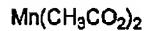
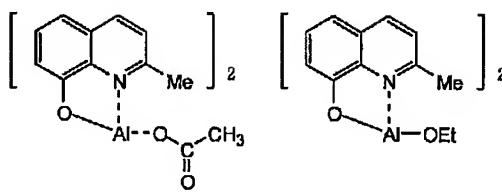
【0110】このような金属塩の具体例を以下に示す。

【0111】

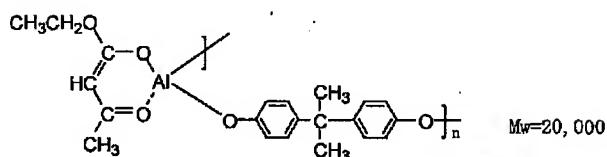
【化12】

29

30



$M_w=12,000$   
(nは重合度)



$M_w=20,000$   
(nは重合度)

【0112】これら1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0113】このような金属塩を含有する電子注入性の層には、このような金属塩のみを含有させることができが、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(Alq3)等の電子輸送性材料と混合して用いてもよい。但し、このような金属塩の電子注入性の層中の含有量は10% (質量百分率) 以上が好ましく、より好ましくは50% (質量百分率) 以上である。

【0114】このような電子注入性の層の膜厚としては、あまり薄すぎても厚すぎても電子注入効率が低下してくるため、好ましくは1~100nm、より好ましくは1~30nm程度である。

【0115】このような電子注入性の層は、いかなる薄膜形成法であってもよく、例えば蒸着法やスパッタ法、また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合にはスピノコーティング法等を用いることができる。

【0116】この場合の有機EL素子の有機層形成方法は、いかなる薄膜形成法であってもよく、例えば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液から形成可能な場合には、スピノコーティング法やスプレーコート法、キャスト法、インクジェット法が使用できる。以下塗布法を用いた有機層を例示して説明する。

【0117】塗布法としては、スピノコート法が好ましく、基板全面に塗布するようにすることで有機層を形成する工程が非常に簡単になり、製造装置も簡単で安価な

ものとすることができる。

【0118】本発明において、有機層を形成するための有機材料としては、一般に有機EL素子に用いられているような発光材料、電荷輸送材料(電子輸送性材料とホール輸送性材料の総称である)などを用いることができる。これらのなかでも、溶剤に溶解可能な有機材料が好ましい。

【0119】有機層としては、例えば、溶解性の高い高分子発光材料を用いた発光層や、高分子発光材料と電荷輸送材料との混合発光層、あるいはこのような発光層と前記電子注入性の層との間に電子注入輸送性材料を含有する電子注入輸送層を有していたり、発光層とホール注入電極の間にホール注入輸送性材料を含有するホール注入輸送層を有していてもよい。また、これら電子注入輸送層、ホール注入輸送層に代えて、無機材料による高抵抗の電子注入輸送層や、ホール注入輸送層を有していてもよい。

【0120】また、発光層は1層であっても2層以上あってもよく、発光層と電荷輸送層で複数層を形成してもよい。さらに、発光層には、高分子発光材料以外に、高分子以外の発光材料、電荷輸送性材料を含有していてもよい。また、前記高分子発光材料および/または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させてもよい。

【0121】高分子発光材料等の高分子EL材料や高分子以外の発光材料の具体例は、前記i)のところで説明したものと同様であり、使用法等も同様である。ただし、

この場合、電子注入性の層の陰極と反対側の隣接層として高分子EL材料の使用は必須でない、高分子以外の発光材料単独の発光層を蒸着法などのドライプロセスで形成してもよい。

【0122】電荷輸送性材料としては、種々の電子輸送性材料、ホール輸送性材料を用いることができ、特に限定されるものではない。

【0123】ホール輸送性材料としては、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等を挙げることができる。

【0124】電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレンおよびその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体等やこれらの金属錯体等を挙げることができる。

【0125】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているものなどを挙げることができる。

【0126】特にホール輸送性材料としては4,4-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送性材料としては2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムが好ましい。

【0127】これらのうち、電子輸送性の化合物とホール輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用するとよい。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0128】電荷輸送材料の使用量は、使用する化合物の種類などにより異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない範囲で最適な添加量を決めればよい。通常、蛍光材料(発光材料)に対して1~40% (質量百分率)であり、より好ましくは2~30% (質量百分率)である。

【0129】高分子発光材料を用いた場合の発光層の膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるために、10~500nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~200℃、好ましくは60~100℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0130】また、電荷注入輸送層を発光層の下層に形

成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が200℃以上、より好ましくは300℃以上、特に350℃以上の化合物が好ましい。

【0131】有機のホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。ホールの注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。

【0132】塗布法における有機層形成に用いられる溶媒としては、有機材料が溶解し、塗布に際して障害が生じないものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系等一般に用いられているものを使用することができる。なかでも、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが好ましい。発光材料の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1% (質量百分率)以上溶解させることができる。

【0133】2つの有機層の間に界面を形成させる場合には、下層の塗布面をスピンドルコートにより形成した場合は乾燥してもしなくてもよい。この場合、必要により下層を塗布した後、加熱処理などを行ってもよい。

【0134】2つの有機層の界面を形成させない場合、2つの層の境界がいわゆる傾斜組成となる様に形成することもできる。つまり、少なくとも溶媒への溶解度、溶媒、粘度、比重のいずれかが異なる材料を用いて塗布を行うことにより、2種の有機層を塗り分けたり、界面組成を傾斜状に変化させることができる。また、下層の塗布面が乾燥しないうちに、次の層を塗布することにより界面を形成しないようにすることもできる。この場合、2つの層の界面となる領域において、2つの層の主成分、またはドーパントの混合比が、質量比で1000:1~10:1程度であることが好ましい。

【0135】このような塗布法により形成される有機層の膜厚は、有機層1種当たり好ましくは0.5~1000nm、より好ましくは10~500nmである。また、一回の塗布により形成可能な有機層の膜厚は、通常0.5~1000nm、特に10~500nm程度である。有機層の膜厚を厚く、特に50nm以上とすることにより、リーケ電流の発生を防止することができる。

【0136】以上、ii)の電子注入性の層を用いる場合の一般的説明を行ったが、電子注入性の層を有機金属塩を含有する有機層とし、その隣接層(陰極と反対側)に高分子EL材料を含有させた構成とすることが好ましく、具体的には、電子注入性の有機層以外は前記のi)の有機層構成と同様とすることも好ましい。

【0137】本発明において、前述のとおり、陰極には、溶液塗布法による電子注入性の有機層をはじめとして、前記i), ii)の電子注入性の層が設けられているので、陰極は、低仕事関数で電子注入性を有している必要がなく、このため、特に熱還元性金属に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNi、特にAl, Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。これら陰極薄膜の厚さは、電子を電子注入輸送層等に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限には特に制限はないが、通常膜厚は50~500nm程度とすればよい。したがって、電子注入電極として、通常、用いられる、例えば、K, Li, Na, Cs, Mg, La, Ce, Ca, Sr, Ba, Sn, Zn, Zr等の金属元素単体、またはそれらを含む2成分、3成分の合金系を特に設ける必要がない。

【0138】陽極（ホール注入電極）材料は、ホール注入輸送層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV~5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主成分としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。ITOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20%（質量百分率）、さらには5~12%（質量百分率）が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12~32%（質量百分率）程度である。ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を含有していてもよい。酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のモル比で0.5~1.0%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0139】光を取り出す側の電極は、ホール注入電極に限らず、発光波長帯域、通常400~700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0140】ホール注入電極の厚さは、50~500nm、特に50~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0141】なお、電極は、蒸着法により形成されるのが一般的であるが、有機層を塗布法により形成する場合などにおいて、特に陰極を塗布法で形成することによ

り、高分子有機層、電子注入性有機層および陰極の塗布による形成が可能になり、大面積化、フィルム化等の点で生産性の向上が図られる。塗布法によって、陰極を形成する場合には、AgペーストやNiペーストなどの使用が好ましく、このようにして形成される陰極の厚さは500nm以上であることが好ましい。その上限には特に制限はないが、1000nm程度である。

【0142】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。

【0143】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板（例えばガラス、石英など）、結晶基板（例えば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなど）が挙げられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができる。さらには、樹脂フィルム基板（例えば、ポリエチレンテレフタートなど）も用いることができる。好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0144】さらに、本発明の素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレーにすることができる。

【0145】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0146】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

#### 【0147】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。比較例を併記する。

#### 【0148】実施例1

ガラス基板上にシート抵抗15Ω/□のITO（インジウム錫オキサイド）陽極（200nm厚）が形成されている基板のITO上にホール注入層であるバイトロン(Baytron)P（バイエル株式会社製：ポリエチレンジオキサイドチオフェンとポリスチレンスルホン酸とのポリマーの混合水分散液）を用いてスピンコートで40nm厚に形成した。

【0149】次いで、ホール輸送性発光層を形成した。ホール輸送性発光層は、トルエン溶媒に、ポリアリールフルオレン誘導体（式（P-2）で表される化合物）を溶解させ、スピンコートで70nm厚に形成した。この塗布液の濃度は1.5%（質量百分率）である。

【0150】次いで、電子注入性有機層をスピンコート

で形成した。エチルセロソルブ溶媒に、オキサジアゾール誘導体（例示化合物E-1）50モル%とモノ（アセチルアセトナト）ナトリウム錯体（Na(acac)：例示化合物C-1）50モル%との混合物を溶解させ、スピンドルで10nm厚に形成した。この塗布液の濃度は0.5%（質量百分率）であった。

【0151】ここで、50°Cで真空乾燥を1時間行った。上記の膜厚は、いずれも真空乾燥後のものである。

【0152】次いで、その上に陰極を蒸着で形成した。陰極（補助電極）はAlで200nm厚に形成した。

【0153】このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1500cd/m<sup>2</sup>（3.5V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、600時間であった。

#### 【0154】実施例2

電子注入性有機層に、オキサジアゾール誘導体の例示化合物E-1のかわりに、例示化合物E-2（オキサジアゾール誘導体のポリマー）を用い、エチルセロソルブのかわりにジメチルアセトアミドを用いる以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1500cd/m<sup>2</sup>（3.7V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、500時間であった。

#### 【0155】実施例3

電子注入性有機層に、オキサジアゾール誘導体の例示化合物E-1のかわりに、例示化合物E-18（チアジアゾール誘導体のポリマー）を用い、エチルセロソルブのかわりにジメチルアセトアミドを用いる以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2000cd/m<sup>2</sup>（3.7V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、500時間であった。

#### 【0156】実施例4

トリアゾール誘導体（例示化合物E-10）75モル%とモノ（アセチルアセトナト）カリウム錯体（K(acac)：例示化合物C-2）25モル%を電子注入性有機層として用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0157】このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1200cd/m<sup>2</sup>（3.9V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、440時間であった。

#### 【0158】実施例5

補助電極としてAlの代わりにAgを用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0159】このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1000cd/m<sup>2</sup>（3.8V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、320時間であった。

【0160】実施例6

実施例1において、電子注入性有機層の有機金属塩および/または有機金属錯体化合物として例示化合物C-1の代わりに例示化合物C-13（Ba(acac)<sub>2</sub>）を用い、それ以外は同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2000cd/m<sup>2</sup>（4V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、500時間であった。

#### 【0161】比較例1

電子注入性有機層の代わりにカルシウムを蒸着によって6nm厚に形成する以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。

【0162】このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は900cd/m<sup>2</sup>（3.9V）であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動（Arガス下）での輝度半減期は、120時間であった。

#### 【0163】比較例2

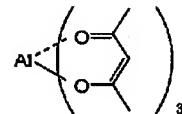
ITO上にホール輸送層としてN,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニルベンジン（ $\alpha$ -NPD）を50nm厚、発光層としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）を50nm厚に蒸着により順次形成し、その上に電子注入性有機層としてジメチルホルムアミド溶媒に、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）50モル%とモノ（8-キノリノラト）リチウム（Liq）50モル%との混合物を溶解させ、スピンドルを行ったところ、下層が侵されていることを確認した。EL発光は得られなかつた。なお、塗布液の濃度は0.5%（質量百分率）であった。

#### 【0164】比較例3

実施例1において、電子注入性有機層の例示化合物C-1の代わりに25°Cでの標準電極電位-1.695V（仕事関数4.3eV）のAl(III)を有するアセチルアセトナト錯体（下記構造）を用い、それ以外は同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2cd/m<sup>2</sup>（7.5V）であり、緑色の発光が得られたが、発光効率の明らかな低下が見られた。

#### 【0165】

#### 【化13】



#### 【0166】実施例7

電子注入性有機層としてジメチルホルムアミド溶媒に、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3：

例示化合物E-15) 50モル%とモノ(8-キノリノラト)リチウム(Liq:例示化合物C-10) 50モル%との混合物を溶解させ、スピンドルで30nm厚に形成した以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。なお、塗布液の濃度は0.5% (質量百分率) であった。

【0167】このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は800cd/m<sup>2</sup> (4.2V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動 (Arガス下) での輝度半減期は、250時間であった。

#### 【0168】実施例8

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-8 (Ca(acac)<sub>2</sub>) を100モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2000cd/m<sup>2</sup> (4.0V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は400時間であった。

#### 【0169】比較例4

電子注入性有機層として、例示化合物C-8を100モル%用いて蒸着で形成する以外は実施例8と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は800cd/m<sup>2</sup> (6.8V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は100時間であった。

#### 【0170】実施例9

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、C-8を50モル%、例示化合物E-14 (A1のキノリノラト系錯体) を50モル%を用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2100cd/m<sup>2</sup> (4.0V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は500時間であった。

#### 【0171】実施例10

電子注入性有機層として、例示化合物C-8を9.5% (質量百分率) 、変性シリコーン樹脂(東レ・ダウコニング・シリコーン社製SR2102)を5% (質量百分率) を用い、この層を塗布後、室温で3時間硬化させた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1300cd/m<sup>2</sup> (5.5V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は500時間であった。

#### 【0172】実施例11

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-18 (Caのポリマー塩) を100モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2000cd/m<sup>2</sup>

<sup>2</sup> (5.0V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は300時間であった。

#### 【0173】実施例12

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-17 (Caのフェナントロリン系錯体) を50モル%、例示化合物E-1を50モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は2000cd/m<sup>2</sup> (3.8V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は300時間であった。

#### 【0174】実施例13

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-19 (Caアルコキシド) を50モル%、例示化合物E-14を50モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1900cd/m<sup>2</sup> (3.8V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は500時間であった。

#### 【0175】実施例14

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-26 (Smアルコキシド) を100モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1600cd/m<sup>2</sup> (4.8V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は300時間であった。

#### 【0176】実施例15

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-12 (Euのバソフェナントロリン系錯体) を100モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1600cd/m<sup>2</sup> (3.7V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は350時間であった。

#### 【0177】実施例16

電子注入性有機層に、例示化合物C-1と例示化合物E-1とを用いるかわりに、例示化合物C-25 (Baの酢酸塩) を50モル%、例示化合物E-14を50モル%用いる以外は実施例1と同様にして有機EL素子を得た。このようにして得られた有機EL素子の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1500cd/m<sup>2</sup> (4.0V) であり、緑色の発光が得られ、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動での輝度半減期は500時間であった。

#### 【0178】実施例17

ガラス基板上にシート抵抗15Ω/□のITO (インジウム錫オキサイド) 陽極が形成されている基板の上に、ホール注入層であるバイトロンP (バイエル株式会社

製：ポリエチレンジオキサイドチオフェンとポリスチレンスルホン酸とのポリマーの混合分散液)をスピンドルで40nmの膜厚に形成した。

【0179】次いで、ホール輸送層兼発光層を形成した。トルエン溶媒に、下記ポリアリールフルオレン誘導体(式(P-2)で表される化合物)を1.5%(質量百分率)溶液となるように溶解させスピンドルで70nmの膜厚に形成した。

【0180】次に、電子注入性層をスピンドルで形成した。エチルセロソルブ溶媒に、アルミニウムトリエトキシドを0.5%(質量百分率)溶液となるように溶解させスピンドルで3nmの膜厚に形成した。その後、50℃で真空乾燥を1時間行った。上記の膜厚は、いずれも真空乾燥後のものである。

【0181】次いで、その上に陰極を蒸着で形成した。陰極はAlを200nmの膜厚に成膜し、形成した。

【0182】得られた素子をアルゴンガス雰囲気中で評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1800cd/m<sup>2</sup>、電圧は3.8Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、600時間であった。

#### 【0183】実施例18

アルミニウムトリエトキシドの代わりにアルミニウムトリエトキシドとトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)を1:1(質量比)で混合した溶液を用いて成膜し、電子注入性層を形成した以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

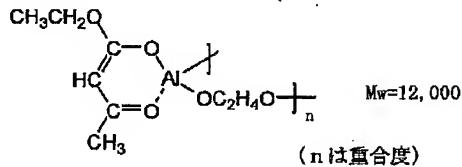
【0184】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1500cd/m<sup>2</sup>、電圧は4.4Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、500時間であった。

#### 【0185】実施例19

アルミニウムトリエトキシドの代わりに下記構造のアルミニウムポリマー塩を用いて成膜し、電子注入性層を形成した以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

#### 【0186】

#### 【化14】



【0187】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1800cd/m<sup>2</sup>、電圧は4.2Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、800時間であった。

#### 【0188】実施例20

アルミニウムトリエトキシドの代わりアルミニウムトリエトキシドを用いて蒸着法で1nmの膜厚に電子注入性層を形成した以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

【0189】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は1500cd/m<sup>2</sup>、電圧は4.0Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、450時間であった。

#### 10 【0190】実施例21

アルミニウムトリエトキシドの代わりに酢酸マンガンを用いて3nmの膜厚に電子注入性層を形成した以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

【0191】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は500cd/m<sup>2</sup>、電圧は4.4Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、250時間であった。

#### 【0192】実施例22

#### 20 【0193】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は600cd/m<sup>2</sup>、電圧は4.4Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、300時間であった。

#### 【0194】比較例5

アルミニウムトリエトキシド層の代わりにカルシウム層を6nmの膜厚に蒸着法で形成した以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

【0195】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は900cd/m<sup>2</sup>、電圧は3.9Vであり、10mA/cm<sup>2</sup>定電流駆動(A<sub>r</sub>ガス下)での輝度半減期は、120時間であった。

#### 【0196】比較例6

電子注入性層であるアルミニウムトリエトキシド層を除く以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

【0197】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は0cd/m<sup>2</sup>と発光が認められず、このときの電圧は7.0Vであった。

#### 【0198】比較例7

アルミニウムトリエトキシド層の代わりにトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)層を2nmの膜厚蒸着法で形成した以外、実施例17と同様にして素子を形成した。

【0199】実施例17と同様に得られた素子を評価したところ、初期の10mA/cm<sup>2</sup>での輝度は100cd/m<sup>2</sup>

、電圧は6.0Vであり、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$  定電流駆動(Arガス下)での輝度半減期は、80時間であった。

【0200】

【発明の効果】本発明によれば、塗布型の有機EL素子を容易に製造することができ、高輝度で長寿命であるなど、高効率で高信頼性であり、取り扱い等が簡便な有機EL素子が得られる。また、安定な金属種の金属塩を電子注入性の層に用いることで低駆動電圧でありながらも、取り扱いが容易で輝度半減寿命の長い特性を発現する素子を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機層
- 4 電子注入性の層
- 5 陰極

【図1】

